

① BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑪ DE 3401 129 A 1

② Aktenzeichen: P 34 01 129.3
② Anmeldetag: 14. 1. 84
③ Offenlegungstag: 18. 7. 85

⑤ Int. Cl. 4:
C 08 G 18/10

C 08 G 18/32
C 08 G 18/42
C 08 G 18/40
C 08 G 18/48
C 08 G 18/74
C 08 G 18/75
C 09 J 3/16
C 09 J 7/02
C 08 J 5/12

DE 3401 129 A 1

⑦ Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑦ Erfinder:
Bauriedel, Hans, Dr., 4000 Düsseldorf, DE

Behördeneigentlich

⑤ Verfahren zur Herstellung gemischter Polyurethan-Prepolymerer

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Prepolymeren, bei dem mehrfunktionelle Alkohole zunächst mit der schneller reagierenden Isocyanatgruppe eines asymmetrischen Diisocyanats unter Erhalt der langsamer reagierenden Gruppe umgesetzt werden, und die Umsetzungsprodukte dann mit einem symmetrischen Diisocyanat verbunden werden, dessen gleichreaktive Isocyanatgruppen wiederum schneller reagieren als die langsam reagierenden Gruppen der erstgenannten mehrfunktionellen Isocyanatverbindung. Die Verfahrensprodukte zeichnen sich durch geringen Restmonomergehalt aus.

DE 3401 129 A 1

- 14 -

Patentansprüche

- 5 ①. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Prepoly-
meren mit endständigen Isocyanatgruppen aus Diiso-
cyanaten unterschiedlicher Reaktivität und mehr-
funktionellen Alkoholen, dadurch gekennzeichnet, daß
man
- 10 - in einem ersten Reaktionsschritt die Diisocyanate
mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität mit
mehrfunktionellen Alkoholen im Verhältnis OH : NCO
zwischen 4 und 0,55 umgesetzt und nach Abreaktion prak-
tisch aller schnellen NCO-Gruppen mit einem Teil
der vorhandenen OH-Gruppen
- 15 - in einem zweiten Reaktionsschritt ein im Ver-
gleich zu den weniger reaktiven NCO-Gruppen
des Isocyanats aus Reaktionsschritt 1 reaktiveres
Diisocyanat äquimolar oder im Überschuß, bezogen
auf noch freie OH-Gruppen, zusetzt
- wobei gewünschtenfalls übliche Katalysatoren und/oder
erhöhte Temperaturen angewendet werden.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß als Diisocyanate mit unterschiedlich reaktiven
Isocyanatgruppen aliphatische und/oder aromatische
asymmetrische, vorzugsweise monocyclische Diisocyanate
eingesetzt werden, insbesondere Toluylendiisocyanat
25 und /oder Isophorondicyanat.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch ge-
kennzeichnet, daß als reaktivere Diisocyanate in
...

3401129

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

Reaktionsschritt 2 aromatische und/oder aliphatische dicyclische, vorzugsweise symmetrische Diisocyanate, insbesondere 4,4-Diphenylmethandiisocyanat und/oder 4,4-Dicyclohexylmethan-diisocyanat eingesetzt werden.

5

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Reaktionsschritt 1 das Molverhältnis OH-Gruppen : NCO-Gruppen zwischen 0,6 und 1,0 eingestellt wird.

10

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß im zweiten Reaktionsschritt das Molverhältnis OH-Gruppen : NCO-Gruppen zwischen 0,5 und 1, vorzugsweise zwischen 0,6 und 0,8 eingestellt wird.

15

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß als mehrfunktionelle Alkohole primäre oder sekundäre aliphatische Alkohole mit 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 Hydroxylgruppen eingesetzt werden.

20

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß als mehrfunktionelle Alkohole Diole mit 2 - 5 C-Atomen, Triole mit 3 - 6 C-Atomen, Tetraole mit 4 - 8 C-Atomen, OH-funktionelle Polyester und/oder OH-funktionelle Polyether mit Molekulargewichten bis 10 000, vorzugsweise 1000 - 5000 eingesetzt werden.

25

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Reaktionsschritte bei Temperaturen zwischen 40 und 100°, vorzugsweise zwischen 80 und 95°C durchgeführt werden. ...

30

1401

3401129

Patentanmeldung D 7004

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

3

- 16 -

5

9. Verwendung der Verfahrensprodukte nach den Ansprüchen 1 - 8 zusammen mit üblichen Härtern und/oder Feuchtigkeit, gewünschtenfalls in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln und üblichen Beschleunigern zum Verkleben von Kunststoffgegenständen, insbesondere Folien.
10. Ausgestaltung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verklebung bei Temperaturen zwischen 70 und 120°C durchführt.

Henkelstraße 67
4000 Düsseldorf, den 12.1.1984

4

3401129
HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Dr.Wi/Po

P a t e n t a n m e l d u n g

D 7004

"Verfahren zur Herstellung gemischter Polyurethan-
Prepolymerer"

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
von Polyurethan-Prepolymeren mit Isocyanatendgruppen
auf Basis von Diisocyanaten unterschiedlicher Reak-
tivität. Die Verfahrensprodukte zeichnen sich durch
einen verminderten Gehalt an freien monomeren Diiso-
10 cyanaten aus.

Polyurethan-Prepolymere mit Isocyanatendgruppen sind
seit langem bekannt. Sie können mit geeigneten Härtern
- meist multifunktionellen Alkoholen - in einfacher
Weise zu Hochpolymeren umgesetzt werden. Polyurethan-
15 Prepolymere haben auf vielen Anwendungsgebieten Bedeu-
tung erlangt, so bei Dichtungsmassen, Lacken und Kleb-
stoffen.

Um Polyurethan-Prepolymere mit endständigen Isocyanat-
gruppen zu erhalten, ist es üblich, multifunktionelle
20 Alkohole mit einem Überschuß an Diisocyanaten zur Reak-
tion zu bringen. Nach dem allgemeinen Fachwissen der
Polymer-Chemie kann bei dieser Reaktion das mittlere Mo-
lekulargewicht zumindest näherungsweise über das Verhältnis

...

- von Hydroxylgruppen zu Isocyanatgruppen gesteuert werden.
So entstehen bei einem Molverhältnis von genau 1 : 1
sehr hochmolekulare Produkte, während bei einem Mol-
verhältnis $\text{OH} : \text{NCO} = 1 : 2$ im statistischen Mittel
5 Addukte von 2 Molekülen Diisocyanat an 1 Molekül Diol
entstehen. Aufgrund dieses Wissens ist es dem Fachmann
möglich, Isocyanatendgruppen tragende Polyurethan-Pre-
polymere mit in weiten Grenzen variierbarem mittleren
Molekulargewicht maßzuschneidern. Die entstehenden Pro-
10 dukte weisen jedoch, wie bei Polymeren üblich, eine
mehr- oder minderbreite Molekulargewichtsverteilung
auf. Insbesondere bleibt unabhängig von der Reaktions-
zeit am Reaktionsende eine gewisse Menge der im Über-
schuß eingesetzten Komponente unumgesetzt übrig. Da-
15 bei steigt der Gehalt an nicht umgesetzten Diisocyana-
ten - hier Restmonomeren genannt - mit dem Überschuß
dieser Komponente im Reaktionsgemisch (vgl. H.G. Elias,
Makromoleküle, Huthig & Wepf, Basel, 4. Auflage 1981,
Seite 487 ff.).
- 20 Bei zahlreichen Anwendungen von Polyurethan-Prepolymeren
wird ein Gehalt an Restmonomeren als störend empfunden.
So erfordern flüchtige Diisocyanate, wie beispielsweise
Toluylendiisocyanat besondere gewerbehygienische Vor-
sichtsmaßnahmen, selbst wenn sie in Mengen von nur 0,5 -
25 5 Gew.-% in den Prepolymeren vorhanden sind. Anderer-
seits können nicht flüchtige Diisocyanate bei Verkle-
bungen durch Migration zu Störungen führen. Derartige
Störungen können z.B. beim Versiegeln verklebter Fo-
lienverbunde auftreten.

...

Zur Absenkung des Gehaltes an Restmonomeren wird in der älteren deutschen Patentanmeldung P 33 06 559.4 vorgeschlagen, aus einem monocyclischen Diisocyanat und einem mehrfunktionellen Alkohol ein niedrig vis-

5 koses Polyurethan-Prepolymer herzustellen und in diesem als Lösungsmittel oder Reaktivverdünner ein dicyclisches Diisocyanat mit einer Alkoholkomponente umzusetzen. Wenngleich nach diesem Verfahren monomerarme Poly-

10 urethan-Prepolymere gewonnen werden können, so besteht doch der Wunsch unter Beibehaltung dieser Eigenschaft Produkte mit niedriger Viskosität zur Verfügung zu haben.

Aufgabe der Erfindung ist es somit ein Verfahren zu schaffen, das es erlaubt, Polyurethan-Prepolymere mit ge-

15 ringem Restmonomergehalt und relativ geringer Viskosität auf Basis von monocyclischen und dicyclischen Diisocyanaten herzustellen. Eine spezielle Aufgabe der Erfindung ist es derartige Produkte auf Basis Toluylen-

diisocyanat/4,4-Diphenylmethandiisocyanat zur Verfügung zu stellen.

20 Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Prepolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen aus Diisocyanaten unterschiedlicher Reaktivität und mehrfunktionellen Alkoholen, dadurch gekennzeichnet, daß man

25 - in einem ersten Reaktionsschritt die Diisocyanate mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität mit mehrfunktionellen Alkoholen im Verhältnis OH : NCO zwischen 4 und 0,55 umgesetzt und nach Abreaktion praktischer aller schnellen NCO-Gruppen mit einem Teil der vorhandenen

30 OH-Gruppen

- in einem zweiten Reaktionsschritt

...

- 7 -

ein im Vergleich zu den weniger reaktiven NCO-Gruppen des Isocyanats aus Reaktionsschritt 1 reaktiveres Diisocyanat äquimolar im Überschuß, bezogen auf noch freie OH-Gruppen, zusetzt

5 wobei gewünschtenfalls übliche Katalysatoren und/oder erhöhte Temperaturen angewendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Verfahrensprodukte zusammen mit üblichen Här-
10 tern und/oder Feuchtigkeit, gewünschtenfalls in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln und üblichen Beschleunigern zum Verkleben von Kunststoffgegenständen, insbesondere Folien.

Die Erfindung geht von der Beobachtung aus, daß bei
15 der Reaktion von Diisocyanaten mit Alkoholen die Geschwindigkeit der Umsetzung der ersten Diisocyanatgruppe wesentlich größer ist als die der zweiten Diisocyanatgruppe. Dies trifft insbesondere auf mono-
20 cyclische Diisocyanate aber auch auf andere Diisocyanate mit Gruppen in unterschiedlicher chemischer Umgebung, also allgemein gesprochen, auf unsymmetrische Diisocyanate zu. Es wurde weiter festgestellt, daß dicyclische Diisocyanate oder allgemeiner symmetrische Diisocyanate in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit höher liegen als die zweite Isocyanatgruppe un-
25 symmetrischer bzw. monocyclischer Diisocyanate.

Es ist weiterhin bekannt, daß Polyurethan-Prepolymere mit Isocyanatendgruppen dann eine vergleichsweise niedrigere Viskosität aufweisen, wenn sie sich von einem Diisocyanat mit unterschiedlich reaktiven
...

NCO-Gruppen, z.B. einem asymmetrischen monocyclischen Diisocyanat ableiten.

Erfindungsgemäß wird ein mehrfunktioneller Alkohol mit einer äquivalenten Menge oder einem Überschuß eines monocyclischen Diisocyanats in einer ersten Reaktions-
stufe umgesetzt bis die reaktiveren NCO-Gruppen des Diisocyanats praktisch vollständig mit einem Teil der verfügbaren OH-Gruppen reagiert haben, aber eine Reaktion der weniger reaktiven Gruppen noch nicht oder nicht wesentlich stattgefunden hat. Dieser Reaktionszeitpunkt läßt sich durch analytische Verfolgung des Reaktionsgeschehens bestimmen. Das Reaktionsgeschehen kann dabei spektroskopisch (IR) oder titrimetrisch verfolgt werden. Die Einsatzmolverhältnisse werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren so gewählt, daß nach Abreaktion der reaktiveren Isocyanatgruppen noch freie OH-Gruppen vorliegen.

In das so gewonnene niedrig viskose Reaktionsgemisch der ersten Reaktionsstufe wird dann in der zweiten Reaktionsstufe ein symmetrisches, dicyclisches Diisocyanat gegeben, welches so ausgewählt ist, daß seine Reaktivität höher ist als die der nun polymergebundenen NCO-Gruppen des asymmetrischen monocyclischen Diisocyanats.

Vereinfacht kann gesagt werden, daß nach der Lehre der Erfindung in einem niedrig viskosen Reaktionsmedium das OH-funktionelle und NCO-funktionelle Bestandteile enthält, eine Reaktion zwischen den OH-funktionellen Bestandteilen und einem symmetrischen Diisocyanat zu einem Polyurethan-Prepolymeren durchgeführt wird.

...

- 8 -

Durch die Auswahl von Diisocyanat mit genau abgestufter Reaktivität wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erreicht, daß das Produkt der ersten Reaktionsstufe als Reaktivverdünner ausgenutzt werden kann, ohne daß es zu einer Reaktion zwischen den OH-Gruppen und den langsam reagierenden polymergebundenen NCO-Gruppen des monocyclischen Diisocyanats käme.

Da einerseits während der zweiten Reaktionsstufe der Restmonomergehalt des Reaktivverdünners weiter absinkt - da die im Reaktivverdünner als Restmonomere enthaltenen monocyclischen Diisocyanate Isocyanatgruppen höherer Aktivität aufweisen als der Reaktivverdünner selbst - und andererseits in der zweiten Reaktionsstufe höhermolekulare Prepolymere mit geringem Gehalt an Restmonomeren, die ohne Reaktivverdünner nicht mehr verarbeitbar wären, hergestellt werden können, werden insgesamt Prepolymermischungen mit stark vermindertem Restmonomergehalt erhalten.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind als asymmetrische Diisocyanate monocyclische, aromatische und/oder aliphatische Diisocyanate geeignet. Voraussetzung ist lediglich, daß Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität vorhanden sind. Von großer technischer Bedeutung sind 2,4-Toluylendiisocyanat als aromatische Verbindung sowie Isophorondiisocyanat als aliphatische cyclische Diisocyanatverbindung.

...

Die monocyclischen Diisocyanate können mit einer grossen Vielzahl von mehrfunktionellen Alkoholen umgesetzt werden. Geeignet sind in dieser Stufe aliphatische Alkohole mit 2-4 Hydroxylgruppen pro Molekül. Wenngleich primäre
5 wie auch sekundäre Alkohole eingesetzt werden können, sind die sekundären bevorzugt. So können insbesondere die Umsetzungsprodukte niedermolekularer mehrfunktioneller Alkohole mit Alkylenoxiden mit bis zu 4 C-Atomen eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise die Um-
10 setzungsprodukte von Ethylenglykol, Propylenglykol, von den isomeren Butandiolen oder Hexandiolen mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butenoxid. Ferner können die Umsetzungsprodukte trifunktioneller Alkohole wie Glycerin, Trimethylolpropan und /oder Trimethylolpropan oder höher
15 funktioneller Alkohole wie beispielsweise Pentaerythrit oder Zuckeralkoholen mit den genannten Alkenoxiden eingesetzt werden.

Besonders geeignet sind Polyetherpolyole mit einem Molekulargewicht von 100 - 10000, vorzugsweise 1000 - 5000
20 und insbesondere Polypropylenglykol.

Somit können je nach gewünschtem Molekulargewicht Anlagerungsprodukte von nur wenigen mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro mol oder aber von mehr als hundert mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an niedermolekulare
25 mehrfunktionelle Alkohole eingesetzt werden. Weitere Polyetherpolyole sind durch Kondensation von z. B. Glycerin oder Pentaerythrit unter Wasserabspaltung herstellbar. In der Polyurethan-Chemie gebräuchliche Polyole entstehen weiterhin durch Polymerisation von Tetrahydrofuran.
30 Unter den genannten Polyetherpolyolen sind die Umsetzungsprodukte von mehrfunktionellen niedermolekularen Alkoholen

...

- 8 -

mit Propylenoxid unter Bedingungen, bei denen zumindest teilweise sekundäre Hydroxylgruppen entstehen, besonders geeignet. Weitere geeignete Polyetherpolyole sind z.B. in der deutschen Offenlegungsschrift 2559759 beschrieben.

5

Zur Umsetzung mit

10

15

20

25

monocyclischen, asymmetrischen Diisocyanaten sind weiterhin Polyesterpolyole mit Molekulargewicht 200 - 10 000 geeignet. Nach einer ersten Ausführungsform können Polyesterpolyole verwendet werden, die durch Umsetzung von niedermolekularen Alkoholen, insbesondere von Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin oder Trimethylolpropan mit 1 - 50 mol Caprolacton entstehen. Weitere geeignete Polyesterpolyole sind durch Polykondensation herstellbar. So können difunktionelle und/oder trifunktionelle Alkohole mit einem Unterschluß an Dicarbonsäuren und/oder Tricarbonsäuren oder deren reaktiven Derivaten zu Polyesterpolyolen kondensiert werden. Geeignete Dicarbonsäuren sind hier Bernsteinsäure und ihre höheren Homologen mit bis zu 12 C-Atome, ferner ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure oder Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren, insbesondere die isomeren Phthalsäuren. Als Tricarbonsäuren sind Zitronensäure oder Trimellitsäure geeignet. Im Sinne der Erfindung besonders geeignet sind Polyesterpolyole aus den genannten Dicarbonsäuren und Glycerin, welche einen Restgehalt an sekundären OH-Gruppen aufweisen.

30

Um Umsetzungsprodukte von monocyclischen Diisocyanaten mit multifunktionellen Alkoholen zu erhalten, welche erfindungsgemäß in der zweiten Reaktionsstufe als Lösungsmittel "oder Reaktivverdünner" eingesetzt werden können, ist es wichtig, ein bestimmtes Verhältnis zwischen Hydroxylgruppen und Isocyanatgruppen einzu- ...

- 8 -

halten. So entstehen geeignete Produkte, die nach Abreaktion der reaktiveren NCO-Gruppen noch OH-Gruppen enthalten, wenn die Anzahl der OH-Gruppen geteilt durch die Anzahl der Isocyanatgruppen zwischen 4 und 5 0,55eingestellt wird, vorzugsweise zwischen 1 und 0,6.

Zur Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsge-
mäßigen Verfahrens werden in den OH- und NCO-funktionel-
len Reaktionsprodukten der ersten Reaktionsstufe als
10 Reaktivverdünner symmetrische, dicyclische Diisocyanate
mit den restlichen OH-Gruppen zur Reaktion gebracht.
Die Menge der dicyclischen Diisocyanate, bezogen auf
die Gesamtmenge der Diisocyanate in Stufe 1 und 2, be-
trägt 5 - 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 - 60 Gew.-% und
15 insbesondere 10 - 40 Gew.-%. Für die Reaktion der zwei-
ten Stufe beträgt das Molverhältnis OH-Gruppen : NCO-
Gruppen, ausgedrückt als Quotient der OH-Gruppen ge-
teilt durch Isocyanatgruppen 0,5 - 1,0, vorzugsweise
0,6 - 0,8 bezogen auf restliche OH-Gruppen.

20 Bei der Auswahl der dicyclischen Diisocyanate ist es
wichtig, daß die Reaktivität ihrer Isocyanatgruppen
gegenüber Hydroxylgruppen höher liegt als die der end-
ständigen Isocyanatgruppen des Reaktivverdünners. So-
mit sind in erster Linie Diaryldiisocyanate geeignet.
25 Bevorzugt sind 4,4-Diphenylmethandiisocyanat und/oder
substituierte 4,4-Diphenylmethandiisocyanate. Etwas
weniger geeignet ist 4,4-Dicyclohexylmethandiisocyanat,
welches formal als Hydrierungsprodukt des ersten auf-
zufassen ist.

...

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, die Umsetzung der Diisocyanate mit mehrfunktionellen Alkoholen bei erhöhter Temperatur durchzuführen. Geeignet sind Temperaturen zwischen 40 und 100°C, vorzugsweise zwischen 80 und 95°C. Bei Laboransätzen (ca. 1 kg) hat sich eine Reaktionszeit von ca. 1 Stunde für die erste Reaktionsstufe und von 2 - 20 Stunden für die zweite Reaktionsstufe als vorteilhaft erwiesen. Die Temperatur betrug dabei ca. 80°C. In jedem Falle ist das Reaktionsende erreicht, wenn die Anzahl der Isocyanatgruppen nicht weiter absinkt. Dies kann analytisch durch Titration der Isocyanatgruppen festgestellt werden und ist beispielsweise nach 2-5 Tagen bei Raumtemperatur der Fall.

Die Verfahrensprodukte weisen einen substantiell verminderten Anteil an freien, monomeren, monocyclischen aber auch an freien, monomeren dicyclischen Diisocyanaten auf. So tritt bei großflächiger Anwendung der Prepolymeren bei erhöhten Temperaturen, also etwa 80 - 100°C, keine Belästigung durch flüchtige monocyclische Diisocyanate auf. Ein weiterer Vorteil der Verfahrensprodukte ist ihre relativ geringe Viskosität, die sie z.B. für die lösungsmittelfreie Klebstoffanwendungen geeignet macht.

Die erfindungsgemäßen Prepolymeren eignen sich in Substanz oder als Lösung in organischen Lösungsmitteln zum Verkleben von Kunststoffen, insbesondere zum Kaschieren von Kunststoff-Folien. Hierbei können übliche Härter, etwa mehrfunktionelle höhermolekulare

...

Patentanmeldung D 7004

14

3401129
HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

- 21 -

5 Alkohole zugesetzt werden (2-Komponenten-Systeme) oder
aber Oberflächen mit definiertem Feuchtigkeitsgehalt
mit den erfindungsgemäßen Produkten direkt verklebt
werden. Mit den erfindungsgemäßen Produkten herge-
stellte Folienverbunde zeigen hohe Verarbeitungssicher-
heit beim Heissiegeln. Dies ist möglicherweise auf
den verminderten Anteil migrationsfähiger niedermole-
kularer Produkte in den Prepolymeren zurückzuführen.

...

B e i s p i e l e

Beispiel 1

In einem Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Thermometer und Trockenrohr wurden 411,7 g eines Polypropy-
lenglykols (OHZ 109 mg KOH/g) mit 104,4 g 2,4 Toluylen-
diisocyanat vermischt und unter Rühren aufgeheizt. Vom
Erreichen einer Massetemperatur von 90°C ab war nach
einer halben Stunde ein NCO Titrationswert von 4,56 %
erreicht, womit der theoretische Wert von 4,88 % un-
wesentlich unterschritten war. Nach Zugabe von 25 g
4,4-Diphenylmethandiisocyanat wurde bei 90°C zwei Stun-
den lang weitergerührt, wonach ein NCO-Gehalt von 4,613
(theor. 4.65 %) erreicht war.

% monomeres TDI: 0,085 OH/NCO (1) = 1 : 1,5
% monomeres MDI: 1, OH/NCO (2) = 1:1 bezogen
Viskosität: 1510 mPa.s/60°C auf Rest OH aus Stufe 1

Beispiel 2

In der unter 1) beschriebenen Apparatur wurde dieselbe
Menge desselben Polyethers mit 69,6 g Toluylendiiso-
cyanat umgesetzt. Bei einer Reaktionstemperatur von
85°C über eine Stunde inklusive Aufheizzeit lag der
titrierte NCO-Gehalt mit 3,41 % dicht beim Sollwert
von 3,48 %. Nach Zugabe von 80 g MDI und Verrühren
blieb die Mischung über Nacht bei 60°C im Trocken-
schrank stehen.

...

% monomeres TDI : 0,03 % NCO = 4,7 (theor. 4,77)
 % monomeres MDI : 2,5 OH/NCO (1) = 1 : 1
 Viskosität: 1980 mPas/60°C OH/NCO (2) = 1:1,6 bezogen
 auf Rest OH aus St. 1

5 Beispiel 3

Wie unter 1) und 2) beschrieben wurde dieselbe Menge
 desselben Polyethers mit 87 g 2,4 Toluyldiisocyanat
 zur Reaktion gebracht. Nach ca. 1 1/4 Stunden inklusive
 Aufheizzeit bei 60 - 70°C wurde bei 4,5 % NCO (4,2 %)
 10 50 g MDI zugewogen, zwei Stunden bei 70°C weiter-
 addiert und über Nacht stehen gelassen. % NCO = 4,59
 (4,58)

% monomeres TDI: 0,08 OH/NCO (1) = 1 : 1,25
 % monomeres MDI: 1,5 OH/NCO (2) = 1:1,333 bezogen
 15 Viskosität: 1390 mPas/60°C auf Rest OH

Beschriebenes Verfahren ist auch auf Polyester anstelle
 Polyether anwendbar, wobei wegen der höheren Reaktions-
 fähigkeit der primären OH-Gruppen unter milden Be-
 dingungen gearbeitet werden muß, um den Zeitraum zur
 20 Erfassung der Reaktionsstufe 1 zu dehnen.

...